

강원지역 계분 퇴비공장 인근 토양, 하천수 및 저질토의 항생물질 잔류특성 조사

Environmental Monitoring of Selected Veterinary Antibiotics in Soils, Sediments and Water Adjacent to a Poultry Manure Composting Facility in Gangwon Province, Korea

이현용 · 임정은 · 김성철 · 김권래* · 이상수 · 권오경* · 양재의 · 옥용식[†]
Hyeon Yong Lee · Jung-Eun Lim · Sung-Chul Kim · Kwon-Rae Kim* · Sang Soo Lee
Oh-Kyung Kwon* · Jae E Yang · Yong Sik Ok[†]

강원대학교 바이오자원환경학과 · *국립농업과학원
Department of Biological Environment, Kangwon National University
*National Academy of Agricultural Science

(2009년 11월 24일 접수, 2010년 3월 24일 채택)

ABSTRACT : Veterinary antibiotics have been used to treat disease and to promote growth of livestock. However, the total amount of veterinary antibiotics in Korea was much greater than other developed countries, and there is a high potential to release residual of antibiotics to environment. Consequentially, released antibiotics into the environment produces antibiotic resistant bacteria and causes adverse effects on human health. The objective of this research was to monitor antibiotic concentration in the environment adjacent to facilities which compose chicken manure. Total of 10 antibiotics were selected based on the total amount of higher usage in Korea, and its residuals were measured from surface water, soil and sediment. The frequencies of detected antibiotics were ranged 31-92% from soil, 0-93% from water, and 33-93% from sediment. Generally, a higher frequency was observed in soil or sediment than water. Different ranges in concentration among 4 different antibiotic groups was found from not detected(N.D.) to 35.6 µg/kg for soil, N.D. to 19.2 µg/L for water and N.D. to 114.3 µg/kg for sediment. Our findings suggest that solid phase such as soil and sediment is a critical component to be needed to conduct the environmental impact assessment of antibiotics.

Key Words : Tetracyclines, Sulfonamides, Macrolides, Ionophores, Soil, Sediment

요약 : 축산용 항생물질은 동물의 질병예방, 치료와 더불어 성장촉진 및 사료효율 증대를 위한 목적으로 널리 사용되고 있다. 우리나라에서 사용되는 항생물질의 가축 사육수 당 사용량은 선진국에 비해 매우 높으며 이로 인해 환경 내로 유입될 가능성이 상대적으로 높다. 특히 환경으로 유입된 항생물질은 내성 박테리아의 유발 등 여러 가지 환경적 문제를 야기할 수 있어 이에 대한 연구가 요구된다. 이에 본 연구는 국내 대규모 계분 처리시설을 중심으로 주변의 농경지 토양, 하천수 및 저질토 등으로의 환경 유출 가능성이 높은 항생물질 4가지 계열(tetracyclines[TCs], sulfonamides[SAs], macrolides[MLs], inopohores[IPs])을 대상으로 환경요소 내의 잔류 특성을 조사하였다. 연구결과 환경으로 유입된 TCs 항생물질은 일반적으로 토양 양이온과 흡착하여 안정화 되는 경향을 보였다. 우리나라에서 사용량이 가장 높은 TCs의 tetracycline(TC)가 토양, 하천수 및 저질토에서 50% 이상의 검출비율을 보였으며 최대 35.6 µg/kg까지 검출되었다. 반면 SAs 계열은 높은 이동성을 보였으며 연구지역 특성상 잔류 농도는 상대적으로 낮았지만 수질 시료 중 검출비율이 86.7~93.3%로 다른 항생물질보다 높았다. IPs 중 monensin(MNS)은 양계용 사료에 많이 사용된다고 알려진 바와 같이 토양 중 최대 6.9 µg/kg으로 높은 수치를 보였다. MLs의 tylosin(TYL)은 토양과 저질토에서 최대 농도가 각각 16.6 µg/kg, 114.3 µg/kg로 저질토에 흡착되어 잔류하는 특성이 강했다.

주제어 : 테트라사이클린, 설펜아마이드, 매크로라이드, 이오노포어, 토양, 저질토

1. 서론

Tetracyclines(TCs), sulfonamides(SAs), macrolides(MLs),

ionophore polyethers(IPs)은 동물 성장촉진, 사료효율 증대 및 질병 예방 등을 목적으로 널리 사용되고 있는 항생물질이다.¹⁾ 우리나라 축산용 항생물질 사용량은 2002년부터

[†]Corresponding author : E-mail : soilok@kangwon.ac.kr Tel: +82-33-250-6443 Fax: +82-33-241-6640

2007년까지 매년 1,400여 톤 수준으로 이는 일본의 1.5배, 덴마크의 16배에 달한다.²⁾ 이는 우리나라에서 가축 분뇨에 의해 배출되는 항생물질의 양 또한 외국에 비해 높을 수 있음을 시사하며 결과적으로 항생물질이 환경으로 유입될 가능성이 상대적으로 높음을 시사한다.^{3,4)} 환경으로 유입된 항생물질의 주요 이동 경로는 농경지 토양에 투입되는, 가축 분뇨를 원료로 제조한 퇴비에 의한 것으로 강우에 의한 유거 및 침식을 통해 수계로 이동하기도 한다.⁵⁾ 항생물질은 환경 유입 시 내성 박테리아의 출현을 야기할 수 있으며 특정 성분 및 농도에 의해 인체에 알레르기 및 독성을 유발할 수 있는 환경위해성을 내포하고 있어 이에 대한 대책 마련이 요구된다.^{6,7)}

이러한 유해항생물질의 잠재 위해성 때문에 최근 몇몇 선진국을 중심으로 환경 중 잔류 항생물질의 모니터링에 대한 연구가 활발히 시작되었다.⁸⁾ 일례로 미국에서는 Kolpin 등⁹⁾이 1999~2000년도 주요 하수 처리시설 주변 수질 분석을 통해 항생물질의 환경 중 잔류 실태를 보고하였다.⁹⁾ 룩셈부르크의 경우 Pailler 등¹⁰⁾이 알제트강 하류 지표수와 인접한 하수처리시설에서 처리되는 하수에서 tetracycline과 sulfamethoxazole이 검출됨을 보고한 바 있다.¹⁰⁾ 국내에서도 Seo 등¹¹⁾이 환경 유출 가능성이 높은 tetracyclines, sulfonamides, macrolides, ionophores 계열을 포함한 10개의 축산용 항생물질 계열에 대해 우선순위를 보고하였다.¹¹⁾ 이후 옥 등³⁾은 국내에서 최초로 돈분 처리시설 주변 농경지 토양 중 tetracyclines의 농도가 최대 7.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 지표수 내 sulfonamides의 농도가 최대 14.9 $\mu\text{g}/\text{L}$ 수준으로 잔류함을 보고하였다.³⁾ 이후 임 등¹²⁾은 국내 우분 처리시설 주변 농경지 토양 중 tetracyclines이 최대 30.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, sulfonamides가 최대 318.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 잔류 농도가 상대적으로 높음을 보고하였다.¹²⁾ 이와 같이 환경시료 중 잔류 항생물질 모니터링 결과는 앞으로 이루어져야 할 항생물질의 환경성 평가, 항생물질의 사용량 및 잔류량 규제를 위한 정책 결정에 매우 유용한 기초 자료가 될 것이다. 또한 가축 종류별로 사용되는 항생물질의 종류에 차이가 있어 각 축종별 항생물질의 환경 중 잔류 특성을 파악하는 것이 매우 중요하다. 본 연구는 연구진의 선행연구 결과를 바탕으로 계분 처리시설을 중심으로 주변의 농경지 토양, 하천수 및 저질토 내 항생물질의 잔류특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 채취

본 연구에서는 강원도 원주시 소재 계분 처리 공장 주변 환경을 연구 대상으로 선정하였다(Fig. 1). 토양 시료는 2008년 6월에 논토양 2개 지점(Fig. 1; site 1, 2), 밭토양 1개 지점(Fig. 1; site 3)에서 지점별로 5점씩 채취하였다. 하천수 시료는 계분 처리 공장과 가장 인접한 지점(Fig. 1; site 1)을 시작점으로 하류지점으로 이동하면서 퇴비공장이나 농경지에서 유입되는 항생물질에 의해 영향을 받을 것으로 판단되는 지점(Fig. 1; site 2, 3, 4, 5)을 선정하여 1 L씩 채수하였다. 또한 수계로 유입된 항생물질의 저질토 축적 특성을 알아보기 위해 하천수를 채수한 지점에서 저질토(sediment)를 함께 채취하였다. 토양, 저질토의 분석은 농업과학기술원의 토양 및 식물체 분석법에 준하여 각 시료에 대해 3반복으로 실시하였으며 pH와 EC는 시료와 증류수를 1:5로 혼합하여 교반한 뒤 pH meter 및 EC meter(Orion 3 star, Thermo, USA)를 이용하여 측정하였다. T-N의 경우 H_2O_2 - H_2SO_4 로 시료를 분해한 후 여과하여 기기분석(Kjeltec™ 2300 analyzer unit, FOSS, Denmark)하였다. 유기물(O.M.; Organic matter)의 경우 황산(H_2O_2)산성 하에서 중크롬산칼륨($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)으로 산화시킨 후 자외선 흡광광도계(UV-1800, Shimadzu, Japan)로 비색 정량하였다. 토양의 양이온치환용량(CEC: Cation Exchange Capacity)은 Brown 법을 이용하여 분석하였으며 토성(soil texture)은 비중계법(Hydrometer method)으로 분석하였다.¹²⁾ 하천수 시료는 pH와 EC는 시료채취 시 현장에서 다항목수질측정기(YSI model 5000, USA)를 사용하여 측정하였으며 T-N은 자외선 흡광광도법, T-P는 아스코르빈산 환원법, 부유물질 농도(SS)는 유리섬유 거름종이법, 탁도는 탁도계(2100P Turbidimeter, HACH®, USA)로 환경부의 수질오염공정시험방법에 준하여 분석을 실시하였다.¹²⁾ 본 연구를 위해 채취한 토양, 하천수, 저질토의 이화학적 특성은 Table 1 및 Table 2와 같다. 저질토의 경우 계분공장과 가장 근접한 하류지점인 site 2에서 유기물 및 유효인산의 함량이 각각 25.9 g/kg 및 121 mg/kg으로 다른 저질토에 비해 상대적으로 높게 나타나 계분퇴비의 유입과 근처 농경지 토양의 유입에 의한 영향이 있는 것으로 판단되었다(Table 1). 수질시료의 경우 하류지점인 site 5에서의 부유물질 농도 및 탁도가 다른 지점과 비교하여 상대적으로 높았으며 농경지와 근접해 있는 site 2, 3, 4의 T-P가 6.11~8.6 mg/L로 다른 지점과 비교할 때 상대적으로 높아 농경지 시용 퇴비 및 토양의 유입이 예상되었다(Table 2).

Table 1. Physical and chemical properties of soil and sediment samples used in the experiment

Samples	Sampling location	pH 1:5	EC $\mu\text{S}/\text{m}$	OM g/kg	P ₂ O ₅ mg/kg	CEC cmol(+) /kg	T-N g/kg	Soil texture
Sediment	site 1	7.44±0.02	2.01±0.04	18.3±0.2	77.5±0.9	11.1±0.3	1.33±0.01	-
	site 2	7.4±0.5	1.9±0.2	25.9±0.1	121±6	17.0±0.2	2.14±0.05	-
	site 3	7.6±0.2	2.1±0.9	12.3±0.2	17±10	9.0±0.3	0.80±0.04	-
	site 4	7.5±0.4	0.44±0.02	13.8±0.2	27±20	8.9±0.1	1.14±0.08	-
	site 5	7.5±0.5	1.16±0.05	12.2±0.1	21±2	8.4±0.3	0.86±0.01	-
Soil	site 1	6.60±0.08	4±1	28.3±0.5	120±30	13±2	1.97±0.02	Sandy Loam
	site 2	6.43±0.08	4.4±0.7	23.8±0.5	93±20	14±1	1.75±0.08	Sandy Loam
	site 3	5.9±0.2	4±1	25.9±0.5	88±4	14±2	2.5±0.1	Sandy Loam

Table 2. Physical and chemical properties of water samples used in the experiment

Sampling location	pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	T-N mg/L	T-P mg/L	SS mg/L	NTU
site 1	7.05±0.02	222.0±0.1	0.2±0.2	0.83±0.08	9.5±0.1	5.35±0.03
site 2	7.24±0.01	258.5±0.3	0.53±0.04	7.11±0.02	2.50±0.09	7.58±0.04
site 3	7.62±0.02	279.30±0.09	0.85±0.07	8.6±0.5	6.00±0.05	1.22±0.01
site 4	7.66±0.01	203.9±0.5	1.11±0.09	6.1±0.3	1.6±0.2	1.03±0.01
site 5	7.62±0.03	168.6±0.9	0.14±0.01	3.76±0.09	28.5±0.5	21.10±0.02



Fig. 1. Location of sampled sites along the Wonju stream (□: Soil samples, ○: Water and sediment samples).

2.2. 분석용 시약

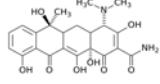
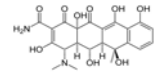
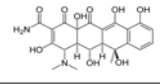
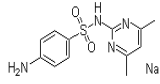
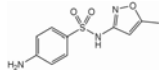
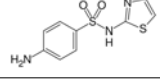
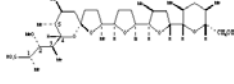
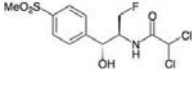
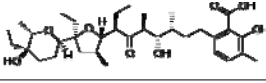
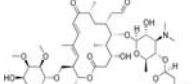
Seo 등¹¹⁾은 우리나라 축산용 항생물질 소비량에 근거하여 환경으로의 유입가능성이 매우 높음, 높음 및 보통 등으로 항생물질을 분류하였다. 본 연구에서는 Seo 등¹¹⁾이 매우 높음, 높음으로 보고한 항생물질인 tetracycline 계열(TCs)의 chlortetracycline(CTC), oxytetracycline(OTC), tetracycline(TC), sulfonamide 계열(SAs)의 sulfamethazine(SMZ), sulfamethoxazole(SMX), sulfathiazole(STZ), ionophores 계열(IPs)의 monensin(MNS), salinomycin(SLM), lasalocid(LSL) 및 macrolide 계열(MLs)의 tylosin(TYL) 등 총 4개 계열 10종의 항생물질을 선정하였다. 각 항생물질에 대한 분석용 표준용액 제조를 위해서 Dr. Ehrenstorfer

GmbH(Germany)의 표준물질을 사용하였고 각각의 구조 및 특성은 Table 3과 같다.^{12,13)} 각 표준용액은 표준물질을 methanol에 용해하여 100 mg/L의 농도로 제조한 후 4° C에서 냉동보관하고 자체분해의 가능성을 고려하여 1개월마다 새로 제조하여 분석할 때마다 희석하여 사용하였다.^{12,14)} 항생물질의 추출과 기기분석을 위한 시약은 Sigma Aldrich 회사 제품 및 HPLC grade 용액을 사용하였다.

2.3. 항생물질 추출 및 분석

항생물질 추출 및 분석은 Kim 등¹⁴⁾의 방법에 준하여 수행하였다. 토양 및 저질토는 암조건에서 풍건한 시료를 75 μm 체로 거른 후 분석에 이용하였으며 분석은 3반복으로 실시하였다. SAs와 TCs 추출을 위해 50 ml 원심분리관에 토양 1 g과 McIlvaine 완충용액(pH 4.0) 20 mL을 넣었고, IPs와 MLs 추출을 위해서는 토양 1 g에 ammonium hydroxyl 완충용액(pH 10.0) 20 mL과 5% (w/v) Na₂EDTA 200 μL 를 넣었다. 이후 15분간 교반(400 rpm)하고 15분간 원심분리(5000 rpm) 후 0.2 μm (pore size) membrane filter(Sartorius stedim biotech, Germany)를 이용하여 감압여과 하였다. 추출을 향상을 위해서 상기 기술한 방법과 동일하게 추출을 1회 더 실시하여 앞서 추출된 시료와 혼합한 뒤 고형상 추출(SPE, solid phase extraction)을 통한 정제 과정을 실시하였다. 하천수 시료는 1.2 μm (poresize) GF/C filter(Whatman[®])로 여과한 120 mL의 시료(TCs와 SAs 분

Table 3. Chemical properties of veterinary antibiotics used in the experiment^{5,6,27)}

Chemical group	Compound	M.W.(g/mol)	Log K _{ow}	Structure
Tetracyclines	Chlortetracycline	478.92 ⁷⁾	-0.622 ⁷⁾	
	Oxytetracycline	460.4 ⁶⁾	-1.22 ⁶⁾	
	Tetracycline	444.4 ⁶⁾	-1.19 ⁶⁾	
Sulfonamides	Sulfamethazine	278.3 ⁶⁾	0.89 ⁶⁾	
	Sulfamethoxazole	253.32 ⁷⁾	0.892 ⁷⁾	
	Sulfathiazole	255.3 ⁶⁾	0.05 ⁶⁾	
Inophore polyether	Monensin	670.9 ⁵⁾	5.4-8.5 ⁵⁾	
	Salinomycin	751.0 ⁵⁾	5.4-8.5 ⁵⁾	
	Lasalocid	590.8 ⁵⁾	5.4-8.5 ⁵⁾	
Macrolides	Tylosin	917.1 ⁶⁾	3.5 ⁶⁾	

석 시료는 40% H₂SO₄ 사용하여 pH 2.5로 조절)에 5% (w/v) Na₂EDTA 500μL를 가하고 150 rpm에서 15분간 교반 후 고형상 추출을 하였으며 분석은 3반복으로 실시하였다. 고형상 추출은 임 등¹²⁾에 의해 제시된 바와 동일하게 HLB (hydrophilic-lipophilic balance) 고형상 추출 카트리지 (OASIS[®])를 사용하여 methanol로 추출하였다. 이후 항생물질은 질소농축기(MG-2200, EYELA[®], JAPAN)로 50°C에서 농축하였으며 mobile phase A(99.9% D.I. water + 0.1% formic acid)를 가하여 HPLC/MS(TSQ Quantum Ultra, Thermo)로 분석하였다. TCs, SAs, IPs 및 MLs은 pore size가 2,5 μm이며 내경이 2.1 mm x 50 mm 분석MS C₁₈ 역상컬럼(XTerra[®], Waters, USA) 이용하여 SIM (selected ion monitoring) 정량분석 모드로 분석하였다. 토양, 수질 및 저질토에서 항생물질 검출비율은 채취한 전체 시료 중 항생물질 검출 빈도의 백분율로 산출하였다. 개별 항생물질의 precursor ion과 fragment ion은 Table 4,

LC/MS/MS 조건은 Table 5에 나타내었다. 각 분석의 정도 보증(quality assurance)을 위한 회수율과 정량한계는 본 연구진의 선행연구논문^{3,4,12,13,14)}에 근거하였다.

Table 4. Optimized LC/MS/MS¹⁴⁾

Compounds	Precursor ion [M+H] ⁺ (m/z)	Fragment ions	Isolation width	Collision energy(%)
Simeton	198			
TC	445	427	2.0	26
CTC	479	462	2.0	32
OTC	461	443	2.0	28
STZ	256	156	2.0	32
SMT	279	204	2.0	38
SMX	254	188	2.0	36
TYL	916	772	3.0	30
MNS	693 ^{a)}	675	2.0	28
SLM	773 ^{a)}	755	2.0	30
LSL	787	769	2.0	30

^{a)}Precursor ion [M+Na]⁺(m/z)

Table 5. Analytical condition of LC/MS/MS setup for antibiotics analysis¹⁴⁾

Equipment	LC MS/MS(TSQ Quantum Ultra, Thermo)			
LC condition	Column temperature	SAs, TCs, IPs 15°C	MLs 45°C	
	Column Flow rate	SAs, TCs, MLs 300 µL/min	IPs 250 µL/min	
	Injection volume	20 µL		
	Mobile phase	A: 99.9% Water + 0.1% formic acid B: 99.9% ACN + 0.1% formic acid		
	Gradient	SAs, TCs	MLs, IPs	
		A:96% + B:4% (0 min)	A:70% + B:30% (0 min)	
		A:70% + B:30% (29 min)	A:10% + B:90% (26 min)	
	A:96% + B:4% (30 min)	A:70% + B:30% (29 min)		
MS condition	Ion source	ESI, positive		
	Spray voltage	4500 V		
	Vaporizer temperature	320°C		
	Drying gas flow	10.0 L/min		
	Drying gas and Nebulizer gas	Nitrogen gas		
	Sheath gas pressure	40 psig		
	Aux gas pressure	20 psig		

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 중 잔류 항생물질

토양 시료 분석결과 각 항생물질의 계열 중 TCs가 N.D.~35.6 µg/kg 농도로 가장 높게 검출되었다(Fig. 2). 이와 유사하게 Hamscher 등¹⁵⁾은 독일의 목축장 인근 액비 시용 농경지를 대상으로 항생물질을 모니터링한 결과 TC이 43.4~198.8 µg/kg로 다른 항생물질 계열과 비교할 때 높은 농도로 검출됨을 보고한 바 있다. 이와 같이 TCs의 토양 중 높은 잔류 특성은 TCs가 토양 중 존재하는 2가 양이온(Ca²⁺, Mg²⁺ 등)과 복합체를 형성하여 표토에 대부분 강하게 흡착하며 SAs 등에 비해 이동성이 상대적으로 낮기 때문인 것으로 판단된다^{16,17)}. 또한 하 등¹⁸⁾은 우리나라의 TCs 소비량이 전체 축산용 항생물질의 50%로 가장 높음을 보고한 바 있어 다른 계열의 항생물질에 비해 토양에서 상대적으로 그 잔류 농도가 높게 나타난 것으로도 사료된다.¹⁸⁾ TCs의 경우 종류별로는 TC, CTC, OTC의 농도가 각각 17.09~35.56, N.D.~0.13, N.D.~0.41 µg/kg의 범위로 검출되었다(Fig. 2). 이러한 각 종류별 잔류 농도의 차이는 각각의 항생물질의 사용량, 가축분뇨에 잔류하는 양의 차이 및 토양 중 이동

특성에 기인한 것으로 보이며, 이를 구체적으로 파악하기 위한 세부적인 연구가 더 필요할 것으로 보인다.^{11,12)} 본 연구의 결과와 같이 표토에 높은 농도로 존재하는 항생물질의 경우 장기적으로 축적 농도의 증가로 작물의 생육에 영향을 미치거나 작물에 흡수되어 농산물을 통한 인체 유입의 우려가 있다.¹⁹⁾

한편 SAs의 농도는 SMX가 N.D.~0.62, STZ가 0.03~0.04, SMT가 0.04~0.12 µg/kg로 TCs와 비교하여 상대적으로 낮은 농도로 검출되었다. 이러한 이유는 SAs 항생물질의 사용량 자체가 낮은 것과 TCs와 비교해 상대적으로 흡착계수(K_d) 값이 낮아 토양에 잘 흡착되지 않는 특성 때문으로 판단된다.¹⁾ 옥 등³⁾은 국내 돈분 퇴비공장 주변 논 토양에서 STZ가 최대 19.72 µg/kg로 검출된다고 보고하였으며 임 등¹²⁾은 우분 퇴비공장 인근 과수 토양에서 SMT가 최대 119.48, STZ가 157.33 µg/kg로 다른 계열과 비교하여 높은 농도로 검출된다고 보고하였다. 이와 같이 퇴비의 원료인 각 가축분뇨의 종류에 따라 토양 시료 중 잔류 농도의 차이를 보이는 것은 각 가축에 사용되는 항생물질의 종류 및 사용량의 차이와 이에 따른 퇴비원료인 분뇨 중 잔류량 차이 때문인 것으로 판단된다.

토양 중 MLs의 TYL는 0.07~16.54 µg/kg의 범위로 검출되었다. 토양 중 TYL 잔류량 모니터링은 현재까지 이루어진 바 없으나 Hu 등²⁰⁾은 컬럼 실험을 통해 TYL가 토양에서 점토, 유기물, 양이온과 강한 흡착성을 가진다고 보고하였다. Seo 등¹¹⁾은 국내 축산용 항생물질 환경 유출 가능성 연구를 통해 사용량 측면에서 TYL(연간 31.4톤)를 TCs와 SAs와 같이 유출 가능성 '높음' 항목으로 분류한 바 있다. 특히 TYL는 빛이 없는 조건에서 상당히 안정한 상태로 유지되어 분해가 일어나지 않아 토양 표면 아래에서 장기간 잔류할 수 있다고 보고된 바 있다.²¹⁾

IPs의 경우 MNS, SLM, LSL의 농도가 각각 0.02~6.91, 0.03~0.15, 0.06~0.67 µg/kg의 범위로 검출되었다. FDA(Food and Drug Administration)에 따르면 MNS는 닭의 사료효율 증진과 콕시듐병(coccidiosis)의 예방을 위해 전 세계적으로 매년 사료 1톤 당 90~110 g/ton of feed가 배합되어 사용되고 있다고 한다.²²⁾ 이는 본 연구에서 MNS의 농도가 최대 6.91 µg/kg로 높게 검출된 이유를 뒷받침하고 있다. 즉 사용량과 비례하여 계분 중 잔류량도 증가하고 결과적으로 계분을 원료로 한 퇴비 중 잔류량이 높을 것으로 추정된다.¹⁾

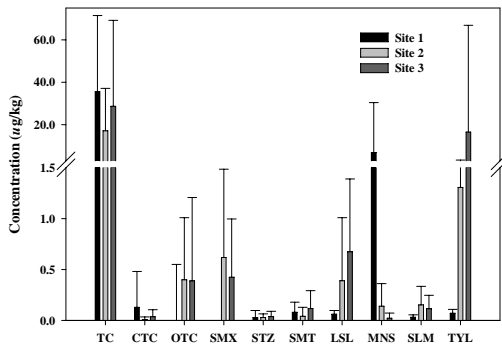


Fig. 2. Residual concentrations of selected veterinary antibiotics in soils along the Wonju stream(TC: tetracycline, CTC: Chlortetracycline, OTC: Oxytetracycline, SMX: Sulfamethoxazole, STZ: Sulfathiazole, SMT: Sulfamethazine, LSL: Lasalocid, MNS: Monensin, SLM: Salinomycin, TYL: Tylosin).

3.2. 하천수 및 저질토 중 잔류 항생물질

하천수 시료 분석결과 검출된 TCs의 농도는 TC가 10.9~19.2, CTC가 N.D.~0.1, OTC가 N.D.~0.5 µg/L로 TC의 잔류 농도가 다른 TCs 계열의 항생물질 보다 높았다 (Fig. 3). 이와 관련하여 Kim¹⁾은 미국 Colorado 지역의 Cache La Poudre 강 유역 지표수 항생물질 모니터링 결과 전체 시료 중 TCs 항생물질이 약 37~45% 비율로 검출되며 농도는 최대 1.21 µg/L 수준이라고 보고하였고, 국내에선 옥 등³⁾이 돈분 처리시설 주변 지표수 TCs 농도가 1.42~2.75 µg/L 수준임을 보고하였다. 본 연구 결과는 선행연구에서 보고된 농도보다 하천수 중 잔류하는 TCs의 농도가 다소 높음을 보여주고 있으며 특히 TC의 농도가 상대적으로 높음을 보여준다. 앞서 토양 시료 분석 결과에서도 TC의 토양 중 잔류 농도가 높았는데, 강우에 의해서 주변 농경지 토양에 잔류하는 TC가 하천수로 유입되었기 때문으로 판단되었으며, 이러한 유입경로를 통한 항생물질의 수환경 유입 및 환경적 영향은 많은 문헌 통해 보고된 바 있다.^{23,24)}

수질시료의 SAs는 SMX, STZ, SMT가 각각 0.05~0.53, N.D.~0.01, 0.02~0.05 µg/L의 농도 범위로 다른 계열에 비해 다소 낮은 농도가 검출되었다. 이에 앞서 임 등¹²⁾도 국내 우분 퇴비 처리시설 주변 수계 지표수 SAs 항생물질이 SMX 0.4, STZ 0.6, SMT 0.7 µg/L 수준으로 낮은 잔류 농도를 보고하였다. SAs는 일반적으로 이동성이 높아 강우 등에 의해 물에 유입될 가능성이 크다고 보고된 바 있으나, 본 연구 결과와 같이 하천수 중 낮은 농도의 잔류성은 계분을 원료로 한 퇴비 중 SAs의 잔류 농도가 상대적으로 낮았기 때문인 것으로 판단된다.¹³⁾

수질시료 중 MLs의 TYL는 N.D.~0.11 µg/L의 농도로 검출되었고, IPs의 MNS는 검출되지 않은 반면 SLM과 LSL은 각각 0.05~0.16, N.D.~0.03 µg/L의 범위로 TCs와 SAs와 비교해 낮은 농도로 조사되었다. TYL과 MNS는 토양 중 높은 농도로 검출되어 하천수 중 잔류 농도 또한 상대적으로 높을 것으로 예상되었지만 예상과 다르게 검출되지 않거나 낮은 농도로 검출되었다. 이는 하천수로 유입된 TYL과 MNS의 강한 흡착특성 때문에 대부분 저질토에 흡착되었기 때문으로 판단되며 아래에 기술하고 있는 저질토 중 잔류 농도가 이를 뒷받침해 주고 있다.¹⁾

저질토 시료 분석결과 TCs 농도는 TC가 N.D.~9.48, CTC가 N.D.~0.24, OTC가 N.D.~1.14 µg/kg로 검출되어 (Fig. 4) 토양으로부터 하천수로 유입된 TCs가 저질토에 흡착됨을 보여주고 있다.¹²⁾ 이와 같이 농경지 토양, 하천수 및 저질토 중 TCs의 높은 잔류 특성은 환경 중 내성 박테리아의 출현 등 환경에 미칠 부정적 영향을 내포하고 있음을 시사한다.

저질토의 SAs 잔류농도는 토양 및 하천수에서 분석된 낮은 잔류 특성과 같이 SMX, STZ, SMT의 잔류 농도가 각각 0.31~1.22, N.D.~0.05, N.D.~0.31 µg/kg의 범위로 다른 계열의 항생물질에 비해서 낮은 농도로 조사되었다.

MLs 중 TYL의 잔류농도는 0.37~114.31 µg/kg으로 매우 높게 검출되었는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 TYL의 강한 흡착 특성과 더불어 저질토는 수중 탁도가 높아질수록 빛이 잘 통하지 않는 조건이 형성되어 TYL이 안정한 상태로 분해되지 않고 장기간 축적되었기 때문으로 사료된다.^{20,21)} IPs는 MNS가 0.02~1.51, SLM가 0.02~0.73, LSL가 0.01~0.41 µg/kg의 농도 범위로 검출되었다. 농경지 토양

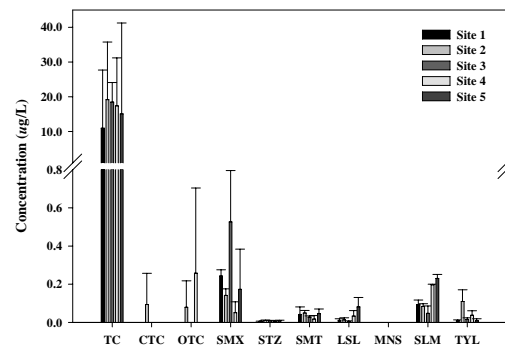


Fig. 3. Residual concentrations of selected veterinary antibiotics in water along the Wonju stream(TC: tetracycline, CTC: Chlortetracycline, OTC: Oxytetracycline, SMX: Sulfamethoxazole, STZ: Sulfathiazole, SMT: Sulfamethazine, LSL: Lasalocid, MNS: Monensin, SLM: Salinomycin, TYL: Tylosin).

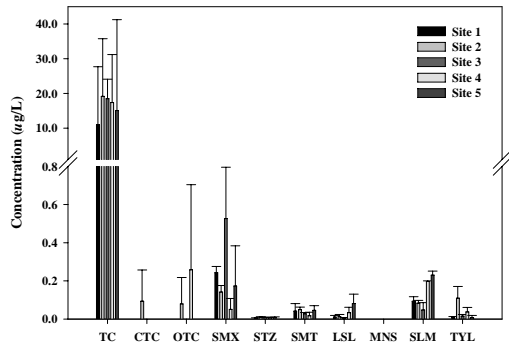


Fig. 4. Residual concentrations of selected veterinary antibiotics in sediments along the Wonju stream(TC: tetracycline, CTC: Chlortetracycline, OTC: Oxytetracycline, SMX: Sulfamethoxazole, STZ: Sulfathiazole, SMT: Sulfamethazine, LSL: Lasalocid, MNS: Monensin, SLM: Salinomycin, TYL: Tylosin).

과 마찬가지로 IPs 중 MNS의 검출 농도가 가장 높았으며 이는 계분퇴비 중 항생물질의 잔류 함량과 관계있을 것으로 판단된다. 또한 MNS의 저질토 흡착은 앞서 언급한 하천수 중 MNS가 검출 되지 않은 원인으로 사료된다.

3.3. 항생물질 검출비율과 사용량

Table 6은 본 연구에서 분석한 시료종류별 항생물질의 검출비율이다. 이에 따르면 TCs, MLs의 경우 검출비율이 높아짐에 따라 최대 잔류농도가 높아지는 경향을 확인할 수 있다. Table 7은 2001년부터 2003년 9월까지 누적된 우리나라 가축 종별 항생물질 사용량으로 양계용 TCs와 MLs의 상대적인 높은 사용량(TCs 168~238,319 ton, MLs 14,101 ton)은 환경 시료 중 검출빈도가 최대 TCs 73.3%, MLs 93.3%로 조사되어 높은 잔류성을 보여준다(Table 6, 7). 특

히 본 연구 지역은 항생물질 종류별 사용량과 환경 등의 조건차이로 인해 TCs 중 TC의 검출비율과 농도가 높게 조사되었다. 또한 TYL의 경우 높은 흡착성 때문에 저질토와 같은 환경에서 잔류량이 높게 나타났는데, 이와 같이 잔류성이 높은 항생물질에 의한 환경적 영향에 대한 추가 연구가 우선적으로 수행되어야 할 것으로 판단된다.^{20,21)} SAs는 토양 및 저질토와 비교하여 하천수 시료에서 검출비율이 높았는데 이는 다른 항생물질에 비해 SAs의 높은 이동성 때문으로 판단되며 전체 사용량에 비해 낮은 농도로 검출된 것은 조사지역 내에서의 사용량이 다소 적었기 때문으로 예상된다.²⁵⁾ 이에 반해서 양돈 및 축우에는 SAs의 사용량이 상대적으로 높아 (Table 7) 국내 돈분 퇴비공장 지표수의 잔류 SAs의 농도가 최대 14.9 µg/L로 보고된 바 있으며, 국내 우분 퇴비 공장 주변 토양 중 SAs의 농도 또한 최대 318.2 µg/kg 수준으로 높은 잔류성을 보여준 바가 있다.^{3,12)} 이와 같은 가축 종류별 항생물질의 잔류 특성 차이는 가축에 투여되는 항생물질의 사용량에 근거한 환경으로의 유출 가능성에 관한 연구가 필요함을 시사한다.²⁶⁾ 항생물질은 극히 소량으로도 높은 활성

Table 7. Amount of veterinary antibiotics used during 2001–2003 in Korea¹⁸⁾

Antibiotic type	Compound	Amount used (ton)		
		Cattle	Pig	Poultry
Tetracyclines	Tetracycline	34	206	168
	Chlortetracycline	56,654	1,044,165	238,319
	Oxytetracycline	59,954	163,742	74,720
Sulfonamides	Sulfamethoxazole	1,581	15,907	14,100
	Sulfathiazole	14,159	356,521	13,992
	Sulfamethazine	14,013	63,287	7,235
Macrolides	Tylosin	5,931	82,720	14,101

Table 6. Summary of measured antibiotics concentrations in various matrix

Antibiotic type	Compound	Soil(n=5)			Water			Sediment(n=)		
		Frequency %	Minimum µg/kg	Maximum µg/kg	Frequency %	Minimum µg/L	Maximum µg/L	Frequency %	Minimum µg/kg	Maximum µg/kg
Tetracyclines	Tetracycline	51.3	2.1	35.6	73.3	1.8	19.2	66.7	0.1	9.5
	Chlortetracycline	51.3	N.D.	0.2	6.7	N.D.	0.1	33.3	N.D.	0.2
	Oxytetracycline	33.3	N.D.	0.4	13.3	N.D.	0.3	46.7	0.1	1.1
Sulfonamides	Sulfamethoxazole	30.8	N.D.	0.6	86.7	0.1	0.5	60.0	N.D.	0.8
	Sulfathiazole	35.9	N.D.	0.1	93.3	N.D.	0.1	33.3	N.D.	0.1
	Sulfamethazine	30.8	N.D.	0.1	86.7	N.D.	0.1	33.3	N.D.	0.3
Inophores	Lasalocid	92.3	0.1	0.2	20.0	N.D.	0.1	80.0	0.1	0.4
	Monensin	48.7	0.1	6.9	0.0	N.D.	N.D.	73.3	0.1	1.5
	Salinomycin	66.7	N.D.	0.2	26.7	N.D.	0.2	93.3	0.1	0.7
Macrolides	Tylosin	89.7	0.1	16.6	53.3	N.D.	0.1	93.3	0.4	114.3

N.D. : not detected

을 띠는 물질로 무분별하게 사용되고 있는 퇴비 처리시설 주변에서 환경 위해성이 우려되며 사용량에 따른 검출빈도, 이동 및 흡착 특성 그리고 분해특성 등을 고려하여 지속적인 모니터링 연구가 이루어져야 될 것으로 판단된다.

4. 결론

항생물질은 가축의 성장촉진, 사료효율 증대, 질병 예방을 목적으로 널리 사용되고 있으며, 우리나라의 가축용 항생물질의 사용량은 외국의 경우와 비교하여 매우 높은 수준으로 이로 인해 환경으로의 유입 가능성이 높으며 내성 박테리아의 유발을 비롯한 여러 가지 환경적 문제를 야기할 우려가 있다. 이에 본 연구는 국내 대규모 계분 처리시설을 중심으로 주변의 농경지 토양, 하천수 및 저질토에 잔류 하는 환경 유출 가능성이 높은 4가지 계열의 항생물질(Tetracyclines: TCs, sulfonamides: SAs, macrolides: MLs, ionophore polyethers: IPs)을 대상으로 모니터링을 실시하였다. 조사 결과 농경지 토양, 하천수 및 저질토에서 TCs의 TC가 50% 이상의 비율로 검출되었으며 최대 35.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 까지 검출되었다. TCs는 토양 양이온과 흡착하여 안정화되는 경향과 더불어 우리나라에서 사용량이 가장 높아 이에 따른 환경 중 잔류율 또한 가장 높은 특성을 보여주었다. SAs계열은 잔류 농도가 높지 않았으나 수질 시료 중 검출비율이 86.7~93.3%로 높은 이동성을 보였다. IPs중 MNS가 양계용 사료에 사용되는 양이 높다고 알려진 바와 같이 토양 중 최대 6.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 까지 검출되었다. MLs의 TYL은 토양과 저질토에서 각각 최대 16.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 114.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 농도로 잔류하였는데, 이는 TYL의 특성상 토양의 점토, 유기물, 그리고 양이온과 강하게 흡착하며 빛이 없는 조건에서 안정한 상태로 분해되지 않아 축적되어진 것으로 판단된다. 항생물질은 극히 소량으로도 높은 활성을 띠는 물질로 축산 농가 및 축산 폐기물 처리시설 주변에서 환경 위해성이 우려된다. 따라서 본 연구 결과에서 더 나아가 사용량에 따른 검출빈도, 이동 및 흡착 특성 그리고 분해특성 등을 고려하여 지속적인 모니터링 연구가 이루어져야 될 것이다.

KSEE

사 사

본 연구는 2008-2010년 농업과학기술개발공동연구사업 "작물재배환경에서 중금속 및 항생물질의 안정성 평가" 의

지원으로 수행되었습니다. 일부 시료의 기기분석은 강원대학교 농업생명과학연구원의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Kim, S. C., "Occurrence, fate, and transport of human and veterinary antibiotics in the watershed," Ph.D thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, USA. (2006).
2. 식품의약품안전청, "축산 항생제내성 및 항생제 사용실태 조사," 국립수의과학검역원(2007).
3. 옥용식, "작물재배환경에서 중금속 및 항생물질의 안정성 평가," 농업과학기술개발공동연구사업 연차보고서, 농촌진흥청(2008).
4. 옥용식, "작물재배환경에서 중금속 및 항생물질의 안정성 평가," 농업과학기술개발공동연구사업 연차보고서, 농촌진흥청(2009).
5. Thiele-Bruhn, S., "Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—a review," *J. Plant Nutrition and Soil Sci.*, **166**(2), 145~167(2003).
6. Tolls, J., "Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review," *Environ. Sci. and Technol.*, **35**(17), 3397~3406(2001).
7. 손희중, 정종문, 황영도, 노재순, 유평중, "활성탄 재질 및 사용연수에 따른 Tetracycline계 항생물질 흡착특성," 대한환경공학회지, **30**(9), 925-932(2008).
8. 이현용, 임정은, 권오경, 김성철, 서영호, 양재의, 옥용식, "토양 및 수질 중 항생제 처리기술에 관한 최근 연구동향," 농업생명과학연구, **20**, 45~54(2009).
9. Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. and Buxton, H. T., "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(6), 1202~1211 (2002).
10. Pailler, J. Y., Krein, A., Pfister, L., Hoffmann, L. and Guignard, C., "Solid phase extraction coupled to liquid chromatography- tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg," *Sci. Total Environ.*, **407**(16), 4736~4743(2009).
11. Seo, Y. H., Choi, J. K., Kim, S. K., Min, H. K. and Jung, Y. S., "Prioritizing environmental risks of veterinary antibiotics based on the use and the potential to reach

- environment," *J. Soil Sci. Fertilizer*, **40**(1), 43~50(2007).
12. 임정은, 김성철, 이현용, 권오경, 양재의, 옥용식, "국내 우분 퇴비화 시설 인근 농경지 및 수계 중 Tetracycline 및 Sulfonamide 계열 항생물질의 분포특성," *대한환경공학회지*, **31**(10), 681~688(2009).
 13. 이현용, 임정은, 김성철, 김권래, 권오경, 양재의, 옥용식, "토양킬럼을 이용한 테트라사이클린계 및 설피논아미드계 항생물질의 이동특성 평가," *대한환경공학회지*, **31**(12), 1105~1112(2009).
 14. Kim, S. C. and Carlson, K., "Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS," *Anal. Bioanalytical Chemistry*, **387**(4), 1301~1315(2007).
 15. Hamscher, G., Sczesny, S., Höper, H. and Nau, H., "Deterioration of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry," *Anal. Chmi.*, **74**(7), 1509~1518(2002).
 16. Rabølle, M. and Spliid, N. H. "Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil," *Chemosphere*, **40**(7), 715~722(2000).
 17. Kay, P., Blackwell, P. A. and Boxall, A. B. A., "Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land," *Chemosphere*, **60**, 497~507(2005).
 19. 하준일, 홍기성, 송시욱, 정석찬, 민영식, 신형철, 이기욱, 임경중, 박종명, "축산 및 수산분야의 항생물질 사용실태 조사," *한국수의공중보건학회지*, **27**(4), 205~217(2003).
 20. Migliore, L., Cozzolino, S. and Fiori, M., "Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants," *Chemosphere*, **52**(7), 1233~1244(2003).
 21. Hu, D. and Coats, J. R., "Laboratory evaluation of mobility and sorption for the veterinary antibiotic, tylosin, in agricultural soils," *J. Environ. Monitor.*, **11**(9), 1634~1638(2009).
 22. Hu, D., Coats, J. R., "Aerobic degradation and photolysis of tylosin in water and soil," *Environ. Toxicol. Chem.*, **26**(5), 884~889(2007).
 23. KFDA, Annual report of NARMP vol. 4(2006).
 24. Jorgensen, S. E. and Halling-Sorensen, B., "Editorial: Drugs in the environment," *Chemosphere*, **40**(7), 691~699(2000).
 25. Blackwell, P. A., Kay, P., Ashauer, R. and Boxall, A. B. A., "Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils," *Chemosphere*, **75**(1), 13~19(2009).
 26. Boxall, A. B.A., Blackwell, P., Cavallo, R., Kay, P. and Tolls, J., "The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems," *Toxicol. Lett.*, **131**(1~2), 19~28(2002).
 27. Hansen, M., Krogh, K. A., Björklund, E., Halling-Sørensen, B. and Brandt, A., "Environmental risk assessment of ionophores," *Trends Anal. Chem.*, **28**(5), 534~542(2009).
 28. 한국환경정책평가연구원(KEI), "의약품물질의 환경위해성 평가 체계 구축 방안," 연구보고서(2006).